

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09087504 A**(43) Date of publication of application: **31 . 03 . 97**

(51) Int. Cl

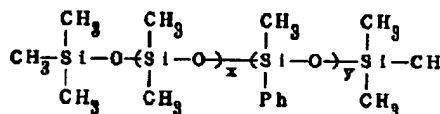
**C08L 69/00****/(C08L 69/00 , C08L 83:04 , C08L 67:04 )**(21) Application number: **07242837**(71) Applicant: **TEIJIN CHEM LTD**(22) Date of filing: **21 . 09 . 95**(72) Inventor: **SAIJO TOSHIHIKO**(54) **POLYCARBONATE RESIN COMPOSITION**

(57) Abstract:

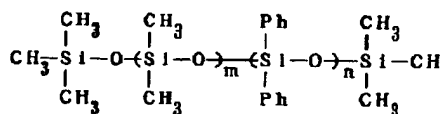
**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prepare a polycarbonate resin compsn. which has excellent transparency and sliding property by incorporating a predetermined amt. of a polycaprolactone into a resin compsn. comprising a polycarbonate resin and a particular silicone oil.

**SOLUTION:** A polycaprolactone, pref. a polymer of  $\epsilon$ -caprolactone, is incorporated in an amt. of 1 to 10 pts.wt. into 100 pts.wt. resin compsn. comprising 95.0 to 99.9wt.% polycarbonate resin and 0.1 to 5.0wt.% phenyl-contg. silicone oil, having a refractive index (nd) of 1.42 to 1.58, which is pref. at least one member selected from the group consisting of compds. represented by formulae I and II (wherein Ph represents phenyl;  $0 \leq x \leq 100$ ;  $1 \leq y \leq 100$ ; (m) represents (x); and (n) represents (y)). Pref., the polycarbonate resin has a viscosity average mol.wt. of 10,000 to 40,000.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO



I



II

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-87504

(43) 公開日 平成9年(1997)3月31日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 69/00	L P Q		C 0 8 L 69/00	L P Q
// (C 0 8 L 69/00				
83: 04				
67: 04)				

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-242837

(22) 出願日 平成7年(1995)9月21日

(71) 出願人 000215888

帝人化成株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号

(72) 発明者 西條 俊彦

東京都千代田区内幸町1丁目2番2号 帝  
人化成株式会社内

(74) 代理人 弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネート樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 ポリカーボネート樹脂が本来有している透明性を損なうことなく優れた摺動性を有するポリカーボネート樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリカーボネート樹脂95.0～99.9重量%及び(B)屈折率(n<sub>d</sub>)が1.42～1.58であるフェニル基含有シリコンオイル0.1～5.0重量%よりなる樹脂組成物100重量部に

(C) ポリカプロラクトン1～10重量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

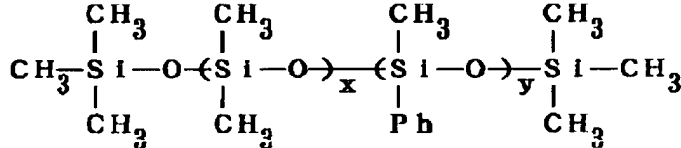
1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリカーボネート樹脂95.0～99.9重量%及び(B)屈折率( $n_d$ )が1.42～1.58であるフェニル基含有シリコンオイル0.1～5.0重量%よりなる樹脂組成物100重量部に(C)ポリカプロラクトン1～10重量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物。

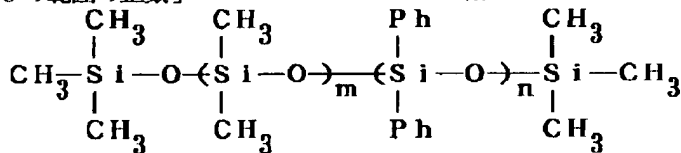
【請求項2】 (A) ポリカーボネート樹脂の分子量 \*



..... [1]

【式中、Phはフェニル基、 $x$ と $y$ は $0 \leq x \leq 100$ 、 $1 \leq y \leq 100$ の範囲の整数】

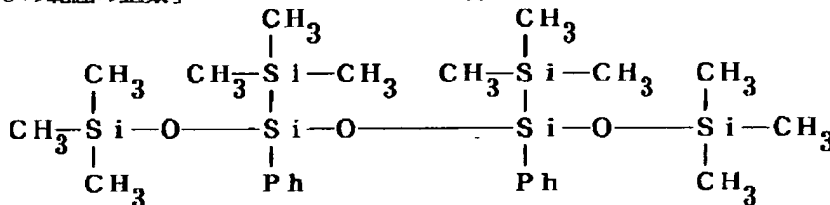
※【化2】



..... [2]

【式中、Phはフェニル基、 $m$ と $n$ は $0 \leq m \leq 100$ 、 $1 \leq n \leq 100$ の範囲の整数】

★【化3】

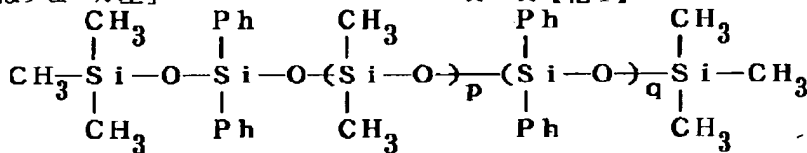


..... [3]

【式中、Phはフェニル基】

☆

☆【化4】



..... [4]

【式中、Phはフェニル基、 $p$ と $q$ は7～80重量%のフェニル基含有量を与える値】

【請求項4】 (C) ポリカプロラクトンが $\epsilon$ -カプロラクトンの重合体である請求項1～3のいずれか1項記載のポリカーボネート樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリカーボネート樹脂組成物に関する。更に詳しくは、透明で且つ摺動性に優れたポリカーボネート樹脂組成物に関する。

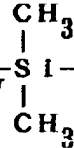
【0002】

【従来の技術】 従来より、ポリカーボネート樹脂は透明性、耐熱性、耐衝撃性に優れた性能を有することから射出成形、圧縮成形、押出成形、ブロー成形等によって多くの用途に供給されている。近年、摺動性を必要とする製品部位にポリカーボネート樹脂を利用することが試み

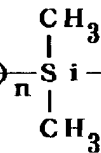
\*が、粘度平均分子量で表して10,000～40,000である請求項1記載のポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項3】 (B) フェニル基含有シリコンオイルが、下記式[1]～[4]で示される化合物の群から選ばれた少なくとも1種以上のフェニル基含有シリコンオイルである請求項1又は2記載のポリカーボネート樹脂組成物。

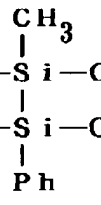
【化1】



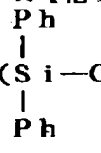
※【化2】



★【化3】



☆【化4】



◆られている。しかしながら、このような製品部位には、通常のポリカーボネート樹脂では摺動性が不十分である。そこで、ポリカーボネート樹脂の摺動性を改良する目的で潤滑油を配合した組成物が提案されている(特開昭50-101441号公報)。しかしながら、この組成物を用いて得られる成形品は、摺動性は呈するものの不透明である。また、透明性を維持させながら摺動性を改良する目的で、フェニル基を有する特定のポリオルガノシロキサンを配合した組成も提案されている(特公昭59-39449号公報、特公平1-40856号公報)。しかしながら、この組成物を用いて得られる成形品も白く濁り十分な透明性は得られない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、ポリカーボネート樹脂が本来有している透明性を損なうことなく優れた摺動性を有するポリカーボネート樹脂組成物

を提供することにある。

【0004】本発明者は、上記目的を達成せんとして鋭意検討した結果、ポリカーボネート樹脂に特定のフェニル基含有シリコンオイルを配合すると共に、更に特定量のポリカプロラク톤を併用することによって、ポリカーボネート樹脂本来の透明性を損なわずに摺動性を改良し得ることを見出し、本発明を完成させた。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は(A)ポリカーボネート樹脂95.0~99.9重量%及び(B)屈折率( $n_d$ )が1.42~1.58であるフェニル基含有シリコンオイル0.1~5.0重量%よりなる樹脂組成物100重量部に(C)ポリカプロラク톤1~10重量部を配合してなるポリカーボネート樹脂組成物に係るものである。

【0006】本発明で用いる(A)成分であるポリカーボネート樹脂は、二価フェノールとカーボネート前駆体を反応させて得られる芳香族ポリカーボネート樹脂である。ここで使用する二価フェノールの代表的な例としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA)、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブロムフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等があげられる。好ましい二価フェノールは2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系、特にビスフェノールAである。カーボネート前駆体としてはカルボニルハライド、カーボネートエステルまたはハロホルメート等が使用され、具体的にはホスゲン、ジフェニルカーボネート、二価フェノールのジハロホルメート等があげられる。上記二価フェノールとカーボネート前駆体を反応させてポリカーボネート樹脂を製造するに当っては、必要に応じて触媒、分子量調整剤、酸化防止剤等を用いてもよく、前記二価フェノールを単独で又は二種以上を併用してもよい。また、三官能以上の多官能性芳香族化合物を共重合した分岐ポリカーボネート樹脂であっても、二種以上のポリカーボネート樹脂の混合物であってもよい。

【0007】ポリカーボネート樹脂の分子量は特に制限する必要はないが、あまりに低いと強度が十分でなく、あまりに高いと溶融粘度が高くなり成形し難くなるので、粘度平均分子量で表して通常10,000~40,000、好ましくは15,000~30,000である。ここでいう粘度平均分子量(M)とは塩化メチレン100mlにポリカーボネート樹脂0.7gを20℃で溶解した溶液から求めた比粘度( $\eta_{sp}$ )を次式に挿入して

求めたものである。

$$\eta_{sp}/C = [\eta] + 0.45 \times [\eta]^2 C$$

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-4} M^{0.83}$$

(但し $[\eta]$ は極限粘度、Cはポリマー濃度で0.7)

【0008】ポリカーボネート樹脂を製造する基本的な手段を簡単に説明する。カーボネート前駆物質としてホスゲンを用いる溶液法では、通常酸結合剤及び有機溶媒の存在下に反応を行う。酸結合剤としては例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウム等のアルカリ金属の水酸化物又はピリジン等のアミン化合物が用いられる。有機溶媒としては例えば塩化メチレン、クロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素が用いられる。また反応促進のために例えば第三級アミンや第四級アンモニウム塩等の触媒を用いることができ、分子量調節剤として例えばフェノールやp-tert-ブチルフェノールのようなアルキル置換フェノール等の末端停止剤を用いることが望ましい。反応温度は通常0~40℃、反応時間は数分~5時間、反応中のpHは10以上に保つのが好ましい。

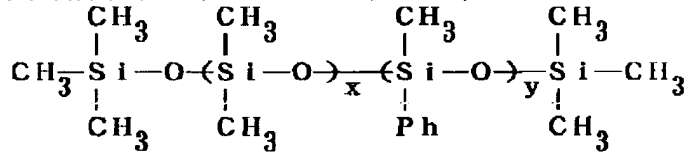
【0009】カーボネート前駆物質として炭酸ジエステルの用いるエステル交換反応(溶融法)では、不活性ガスの存在下に所定割合の二価フェノールを炭酸ジエステルと加熱しながら攪拌し、生成するアルコール又はフェノール類を留出させる方法により行う。反応温度は生成するアルコール又はフェノール類の沸点等により異なるが、通常120~300℃の範囲である。反応はその初期から減圧にして生成するアルコール又はフェノール類を留出させながら反応を完結させる。また、反応を促進するために通常エステル交換反応に用いられる触媒を用いることができる。このエステル交換反応に用いられる炭酸ジエステルとしては、例えばジフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート等があげられる。これらのうち特にジフェニルカーボネートが好ましい。

【0010】(B)成分として使用するシリコンオイルは、フェニル基含有シリコンオイルである。通常シリコンオイルで代表的なものにジメチルシリコンオイルがある。ジメチルシリコンオイルは温度による粘度変化が小さく、化学的にも安定であり、耐熱性、耐候性が高い等の性質を有しているために表面潤滑剤や離型剤等として幅広く用いられている。しかしながら、ポリカーボネート樹脂とジメチルシリコンオイルとの屈折率( $n_d$ )の差が大きいため、ポリカーボネート樹脂にジメチルシリコンオイルを配合すると、得られる組成物は不透明になる。本発明で用いるシリコンオイルはジメチルシリコンオイルのメチル基の一部をフェニル基で置換したものであり、かかるフェニル基含有シリコンオイルは、ジメチルシリコンオイルに比べて耐熱性が向上すると共に融点が消失するため、低温特性が向上し、-70℃まで流動性を保持する。また、フェニル

5

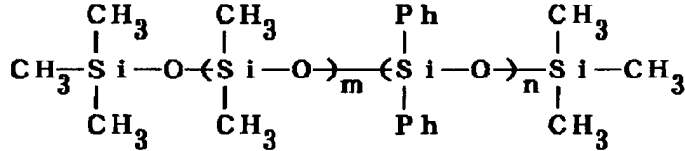
基の置換量が高くなるにつれて屈折率が高くなり、有機樹脂との相溶性が向上するため、樹脂の透明性を保持したり、樹脂への分散性も向上するようになる。

【0011】本発明で用いるフェニル基含有シリコンオイルは、フェニル基の置換量が多く、屈折率(n<sub>d</sub>)が1.42~1.58のものである。ポリカーボネート樹脂にフェニル基含有シリコンオイルを添加した場合、屈折率(n<sub>d</sub>)が1.42未満だと得られた組成物是不透明になり、屈折率(n<sub>d</sub>)が1.58を超えた場\*



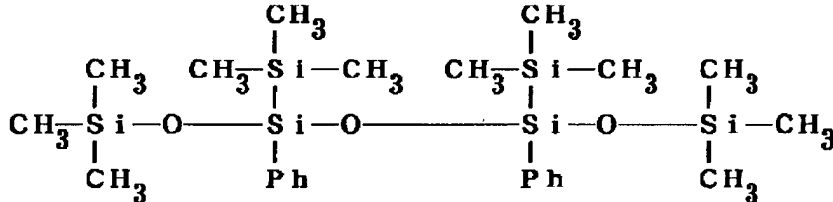
..... [1]

【0013】[式中、Phはフェニル基、xとyは0≤x≤100、1≤y≤100の範囲の整数] ※【0014】



..... [2]

【0015】[式中、Phはフェニル基、mとnは0≤m≤100、1≤n≤100の範囲の整数] ★【0016】

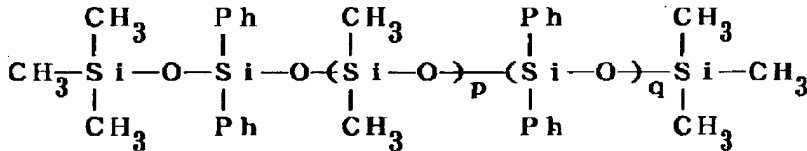


..... [3]

【0017】[式中、Phはフェニル基]

30☆【化8】

【0018】



..... [4]

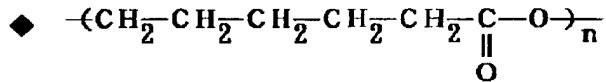
【0019】[式中、Phはフェニル基、pとqは7~80重量%のフェニル基含有量を与える値]

また、これらのフェニル基含有シリコンオイルを2種以上用いても良い。更に上記式[1]のフェニル基含有シリコンオイルの代表的な市販品としては東レ・ダウコーニング・シリコン(株)製のメチルフェニルシリコンオイルSH-710(屈折率1.533)があり、容易に入手できる。

【0020】(C)成分として使用するポリカプロラク톤は、カプロラク톤特にε-カプロラク톤の重合体、即ち繰返単位が下記式で示されるものである。

【0021】

【化9】



40 【0022】ポリカプロラク톤のメチレン鎖の水素原子の一部又は繰返単位がハロゲン原子や炭化水素基で置換されていてもよい。また、ポリカプロラク톤の末端はエステル化やエーテル化等の末端処理を施してあってもよい。ポリカプロラク톤の分子量は特に制限する必要はないが、数平均分子量で表して通常5,000~40,000である。かかるポリカプロラク톤は、カプロラク톤を酸、塩基、有機金属化合物等の触媒の存在下開環重合して製造することができる。かかるポリカプロラク톤の市販品としてはダイセル化学工業(株)製

50 ポリカプロラク톤Placel H-1(数平均分子量10,

000)がある。

【0023】(B)のフェニル基含有シリコンオイルを配合する割合は、(A)のポリカーボネート樹脂と(B)のシリコンオイルの合計量を100重量%として0.1~5.0重量%、好ましくは0.5~1.0重量%である。(B)のシリコンオイルが0.1重量%未満では得られる成形品の摺動性が不十分であり、5.0重量%を越えると透明性が不十分になる。(C)のポリカプロラク톤の配合割合は、(A)のポリカーボネート樹脂と(B)のシリコンオイルよりなる樹脂組成物100重量部に対して1~10重量部、好ましくは2~10.0重量部である。(C)のポリカプロラク톤が1重量部に達しないときには得られる成形品の透明性が十分でなく、10重量部を越えると得られる成形品の強度及び熱的特性(荷重撓み温度)等が低下するようになる。

【0024】本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、本発明の目的を損なわない範囲で有効発現量の添加剤例えば安定剤(例えばリン酸エステル、亜リン酸エステル)、離型剤、紫外線吸収剤(例えばヒンダードフェノール系化合物)、難燃剤(例えば臭素化ビスフェノール、臭素化ポリカーボネート)等を配合してもよい。

【0025】本発明のポリカーボネート樹脂組成物を製造するには、任意の方法が採用される。例えば(A)のポリカーボネート樹脂、(B)のフェニル基含有シリコンオイル、(C)のポリカプロラク톤及び適宜その他の添加剤を同時に又は任意の順序で、例えばV型ブレンダー等の混合手段を用いて十分に混合した後ベント式二軸ルーター等でベレット化する方法等の一般に工業的に用いられる方法が適宜用いられる。

【0026】

【発明の実施の形態】以下に実施例を挙げて本発明を更に説明する。なお、実施例中の部及び%は重量部及び重量%であり、評価は下記の方法によった。

(1) 動摩擦力；表面性測定機 HEIDON-14型を使用し\*

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A) PC (%)	99.5	99.5	99.0	100.0	99.0	94.0	99.5	99.0	99.0
(B) オイルA (%)	0.5	0.5	1.0	—	1.0	6.0	—	—	—
オイルB (%)	—	—	—	—	—	—	0.5	1.0	1.0
(A)+(B) (%)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(C) PCL (%)	3.0	6.0	6.0	—	—	—	—	—	6.0
光線透過率 (%)	90.0	91.0	90.0	92.0	75.0	45.0	47.0	38.0	40.0
動摩擦力 (gf)	78.0	77.0	70.0	130.0	70.0	47.0	65.0	31.0	30.0

【0029】

【発明の効果】表1より明らかなように本発明のポリカーボネート樹脂組成物は、ポリカーボネート樹脂本来の透明性を維持しつつ、優れた摺動性を有しており、従来※

\*で測定した。なお条件は試験片45mm×50mm×2mmの成形品、試験片移動速度100mm/分、ボール圧子径10mm、ボール圧子材質スチール製、荷重200gとした。

(2) 全光線透過率；測定機に村上色彩技術研究所製反射・透過率計(HR-100型)を使用し、ASTM D-1003に準拠して測定した。試験片は動摩擦力測定と同一形状の試験片を用いた。

【0027】[実施例1~3及び比較例1~6]

(A)ポリカーボネート樹脂、(B)シリコンオイル及び(C)ポリカプロラク톤を表1記載の割合で配合し、スクリー径30mmφのベント付二軸押出機[日本製鋼所(株)製TEX-30XSST]によりシリンダー温度270℃で熔融混練し、ストランドカットによりベレット化した。得られたベレットを120℃で5時間熱風循環式乾燥機により乾燥した後射出成形機[住友重機械工業(株)製SG-150U]により、シリンダー温度280℃、金型温度80℃で射出成形し、45mm×50mm×2mmの板状の試験片を成形した。この試験片を用いて動摩擦力及び全光線透過率を評価し、結果を表1に示した。なお、表1記載の実施例及び比較例で使用した各成分は以下のものである。

(A) PC；粘度平均分子量が22,400のポリカーボネート樹脂[帝人化成(株)製]

(B) オイルA；屈折率(nd)が1.533のメチルフェニルシリコンオイル[東レダウコーニングシリコン(株)製SH710]

(B) オイルB；屈折率(nd)が1.404のジメチルシリコンオイル[東レ・ダウ・コーニング・シリコン(株)製SH200]

(C) PCL；数平均分子量が10,000のポリカプロラク톤[ダイセル化学工業(株)製Placel H-1]

【0028】

【表1】

※ポリカーボネート樹脂が適用されなかった分野への進出を可能にするものであり、その奏する工業的效果は格別なものである。